

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018093

International filing date: 29 November 2004 (29.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-402810  
Filing date: 02 December 2003 (02.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 20 January 2005 (20.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 2 月 2 日

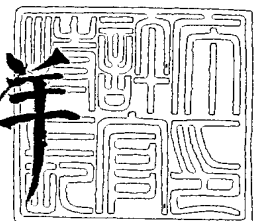
出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 4 0 2 8 1 0  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 4 0 2 8 1 0 ]

出 願 人  
Applicant(s): 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社  
ダウ コーニング アジア株式会社

2 0 0 5 年 1 月 6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P0001837  
【提出日】 平成15年12月 2日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 C08L 83/05  
C08L 83/07  
G02B 01/04

【発明者】  
【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社 研究開発本部内  
【フリガナ】 ヨシタケ マコト  
【氏名】 吉武 誠

【発明者】  
【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社 研究開発本部内  
【フリガナ】 ナカニシ コウジ  
【氏名】 中西 康二

【発明者】  
【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社 研究開発本部内  
【フリガナ】 ナカシマ ヒサタカ  
【氏名】 中島 久隆

【発明者】  
【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社 研究開発本部内  
【フリガナ】 コバヤシ ヒデキ  
【氏名】 小林 秀樹

【発明者】  
【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区千葉港 3 番 3 0 号 カルム千葉ガーデンポート 1 2 0 3 号  
【フリガナ】 ムラカミ マサシ  
【氏名】 村上 正志

【発明者】  
【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎 6 8 1 番地 イクセレンス姉崎 2 0 5 号  
【フリガナ】 タケウチ カスミ  
【氏名】 竹内 香須美

【特許出願人】  
【識別番号】 000110077  
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 3 号  
【氏名又は名称】 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社  
【代表者】 齊藤 圭史郎

【特許出願人】  
【識別番号】 000109185  
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 3 号  
【氏名又は名称】 ダウ コーニング アジア株式会社  
【代表者】 一谷 秀司

【代理人】  
【識別番号】 100091579  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 久保田 芳譽

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 057222

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706408

【包括委任状番号】 0305538

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

(A) 平均組成式:  $R^1_a R^2_b SiO_{(4-a-b)/2}$  (1)

(式中、 $R^1$  は炭素原子数 2 ～ 10 のアルケニル基、 $R^2$  は非置換もしくは置換一価炭化水素基 (ただしアルケニル基を除く) であり、 $R^2$  の少なくとも 50 モル% はフェニル基であり、 $a$  は 0.09 ～ 0.16 であり、 $b$  は 1.00 ～ 1.20 である。) で示され、ゲル透過クロマトグラフィーでのポリスチレン換算重量平均分子量が 3,000 以上であり、少なくともアルケニル基とフェニル基を含有するオルガノポリシロキサン樹脂 100 重量部、

(B) 平均組成式:  $R^3_c R^4_d SiO_{(4-c-d)/2}$  (2)

(式中、 $R^3$  は炭素原子数 2 ～ 10 のアルケニル基、 $R^4$  は非置換もしくは置換一価炭化水素基 (ただしアルケニル基を除く) であり、 $R^4$  の少なくとも 10 モル% はフェニル基であり、 $c$  は 0.60 ～ 0.80、 $d$  は 1.50 ～ 2.10 である。) で示され、少なくともアルケニル基とフェニル基を含有するオルガノオリゴシロキサン 10 ～ 50 重量部、

(C) 平均組成式:  $HeR^5_f SiO_{(4-e-f)/2}$  (3)

(式中、 $R^5$  は非置換もしくは置換一価炭化水素基 (ただしアルケニル基を除く) であり、 $R^5$  の少なくとも 20 モル% はフェニル基であり、 $e$  は 0.35 ～ 0.65、 $f$  は 0.90 ～ 1.70 である。) で示されるオルガノハイドロジェンオリゴシロキサンもしくはオルガノハイドロジェンポリシロキサン 20 ～ 100 重量部、および

(D) 触媒量の付加反応硬化触媒からなり、硬化物の ASTM D2240-86 に規定されるタイプ D デュロメータによる硬さが 25℃ で 60 ～ 100 であり、150℃ で 40 ～ 100 である付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物。

## 【請求項 2】

平均組成式 (1) 中の  $a$  が 0.10 ～ 0.15 であり、 $b$  が 1.00 ～ 1.15 であり、平均組成式 (2) 中の  $c$  が 0.60 ～ 0.80 であり、 $d$  が 1.50 ～ 2.00 であり、平均組成式 (3) 中の  $e$  が 0.35 ～ 0.65 であり、 $f$  が 1.30 ～ 1.70 である請求項 1 記載の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物。

## 【請求項 3】

(B) 成分が式:  $(R^7 R^8_2 SiO)_g SiR^8_{(4-g)}$  (4)

(式中、 $R^7$  は炭素原子数 2 ～ 10 のアルケニル基であり、 $R^8$  はそれぞれ独立に非置換もしくは置換一価炭化水素基 (ただしアルケニル基を除く) であり、 $R^8$  の少なくとも 10% はフェニル基であり、 $g$  は 2 または 3 である。) で示される、少なくともアルケニルとフェニル基を含有するオルガノオリゴシロキサンである請求項 1 または請求項 2 記載の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物。

## 【請求項 4】

(A) 平均組成式:  $R^1_a R^2_b SiO_{(4-a-b)/2}$  (1)

(式中、 $R^1$  は炭素原子数 2 ～ 10 のアルケニル基、 $R^2$  は非置換もしくは置換一価炭化水素基 (ただしアルケニル基を除く) であり、 $R^2$  の少なくとも 50 モル% はフェニル基であり、 $a$  は 0.09 ～ 0.16 であり、 $b$  は 1.00 ～ 1.20 である。) で示され、ゲル透過クロマトグラフィーでのポリスチレン換算重量平均分子量が 3,000 以上であり、少なくともアルケニル基とフェニル基を含有するオルガノポリシロキサン樹脂 100 重量部、

(B) 平均組成式:  $R^3_c R^4_d SiO_{(4-c-d)/2}$  (2)

(式中、 $R^3$  は炭素原子数 2 ～ 10 のアルケニル基、 $R^4$  は非置換もしくは置換一価炭化水素基 (ただしアルケニル基を除く) であり、 $R^4$  の少なくとも 10 モル% はフェニル基であり、 $c$  は 0.60 ～ 0.80、 $d$  は 1.50 ～ 2.10 である。) で示され、少なくともアルケニル基とフェニル基を含有するオルガノオリゴシロキサン 10 ～ 50 重量部、

(C) 平均組成式:  $HeR^5_f SiO_{(4-e-f)/2}$  (3)

(式中、 $R^5$  は非置換もしくは置換一価炭化水素基 (ただしアルケニル基を除く) であり、 $R^5$  の少なくとも 20 モル% はフェニル基であり、 $e$  は 0.35 ～ 0.65、 $f$  は 0.90 ～ 1.70 である。) で示されるオルガノハイドロジェンオリゴシロキサンもしくはオルガノハイドロジェンポリシロキサン 20 ～ 100 重量部の付加反応硬化物であり、硬化物の ASTM D2240-86 に規定されるタイプ D デュロメータによる硬さが 25℃ で 60 ～ 100 であり、150℃ で 4

0 ~ 1 0 0 である光学部材。

【請求項 5】

平均組成式(1) 中の $a$ が $0.10 \sim 0.15$ であり、 $b$ が $1.00 \sim 1.15$ であり、平均組成式(2)中の $c$ が $0.60 \sim 0.80$ であり、 $d$ が $1.50 \sim 2.00$ であり、平均組成式(3)中の $e$ が $0.35 \sim 0.65$ であり、 $f$ が $1.30 \sim 1.70$ である請求項 4 記載の光学部材。

【請求項 6】

(B)成分が式： $(R^7R^8_2SiO)_gSiR^8_{(4-g)}$  (4)

(式中、 $R^7$ は炭素原子数 2 ~ 1 0 のアルケニル基であり、 $R^8$ はそれぞれ独立に非置換もしくは置換一価炭化水素基（ただしアルケニル基を除く）であり、 $R^8$ の少なくとも 1 0 %はフェニル基であり、 $g$ は 2 または 3 である。）で示される、少なくともアルケニルとフェニル基を含有するオルガノオリゴシロキサンである請求項 4 または請求項 5 記載の光学部材。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物および光学部材

【技術分野】

【0001】

本発明は付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物およびその硬化物からなる光学部材に関する。

【背景技術】

【0002】

光学用レンズ等の光学部品用として、加工性、軽量化、低コスト、耐衝撃性等の点から有機樹脂材料が無機ガラス材料に代わって使用されている。しかし、近年、光学部品の小型化や光源の高輝度化に伴い、有機樹脂材料が高温、高光度にさらされるために、耐熱性や耐光性に優れた透明有機樹脂材料の開発が求められている。シリコン樹脂は、耐熱性、耐寒性、電気絶縁性、耐候性、撥水性、透明性等に優れていることが広く知られており、硬化性シリコン樹脂組成物は種々の工業分野で使用されている。中でも、変色しにくく、物理的劣化しにくいという性質は他の有機樹脂材料に比べて優れているので、光学部品材料としての利用を期待できる。

【0003】

硬化性シリコン樹脂組成物、すなわち、硬化性オルガノポリシロキサン樹脂組成物のなかでも、付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物は、硬化が迅速であり、硬化に伴う副生物の生成がなく、成形性が良好であるという特徴がある。このような付加反応硬化型シリコン樹脂組成物として、例えば、特公昭52-44900（対応米国特許第3,732,330号）には $C_6H_5SiO_{3/2}$ 単位と $CH_2=CH(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 単位とからなるメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂、式 $[H(CH_3)_2SiO]_2Si(C_6H_5)_2$ で示されるジ（ジメチルハイドロジェンシロキシ）ジフェニルシランおよび白金触媒からなる硬化性オルガノポリシロキサン樹脂組成物が開示されており、特公昭53-20545にはモノフェニルシロキサン単位とジフェニルシロキサン単位とジメチルシロキサン単位とビニルメチルシロキサン単位とからなるメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂、ジフェニルシロキサン単位とメチルハイドロジェンシロキサン単位とジメチルシロキサン単位とトリメチルシロキサン単位とからなる直鎖状メチルフェニルハイドロジェンポリシロキサンおよび白金触媒からなる硬化性オルガノポリシロキサン樹脂組成物が開示されており、電気・電子部品のエンキャプシュラント、注型剤、被覆剤等として有用とされている。特開2002-265787にはフェニル基とアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン樹脂、フェニル基含有オルガノハイドロジェンポリシロキサンおよびヒドロシリル化反応硬化触媒からなる付加反応硬化型シリコン樹脂組成物が提案され、硬化物が透明、高強度、高硬度であり電気・電子機器、OA機器、精密機器に有用とされている。

【0004】

しかしながら、メチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂は通常固形状であるか高粘度の液状であるため、上記組成物は注型性、流動性が良好でない。そこで、特開昭54-159459には、 $C_6H_5SiO_{3/2}$ 単位と $CH_2=CH(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 単位とからなるメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂、式 $[H(CH_3)_2SiO]_2Si(C_6H_5)_2$ または式 $[H(CH_3)_2SiO]_3Si(C_6H_5)$ で示されるジメチルハイドロジェンシロキシフェニルシラン、白金触媒に加えて反応性希釈剤としてジフェニルビス（ジメチルビニルシロキシ）シランを配合した付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物が提案されており、特開平11-1619の実施例1には、メチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂、メチルフェニルハイドロジェンオリゴシロキサン、白金触媒に加えて式 $[CH_2=CH(CH_3)_2Si]_2O$ で示されるジシロキサンを配合した付加反応硬化型シリコン樹脂組成物が記載されている。しかしながら、これら特許文献には、高温になっても硬化物の硬度が低下しにくい硬化性オルガノポリシロキサン樹脂組成物ないし付加反応硬化型シリコン樹脂組成物は記載も示唆もされていない。硬化物の硬度が高温になるに従って低下すると、光学部材用として不適である。例えば、発光素子に近接した光学レンズや、発光素子のモールド剤、封止剤、被覆剤、接着剤に応用した場合には、光源の高輝

度化に伴ない熱変形を起こしやすいという問題点がある。

【0005】

- 【特許文献1】 特公昭52-44900号公報
- 【特許文献2】 米国特許第3,732,330号公報
- 【特許文献3】 特開2002-265787号公報
- 【特許文献4】 特開昭54-159459号公報
- 【特許文献5】 特開平11-1619号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

そこで、本発明者らは上記問題点を解決すべく鋭意研究した結果、少なくともフェニル基とアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン樹脂中のフェニル基とアルケニル基の含有量と重量平均分子量、フェニル基含有オルガノハイドロジェンポリシロキサン中のケイ素原子結合水素原子とフェニル基の含有量、反応性希釈剤である少なくともアルケニル基とフェニル基を含有するオルガノオリゴシロキサン中のアルケニル基とフェニル基の含有量、これら成分の配合比を特定することにより本発明の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物に到達した。本発明の目的は、流動性、成形性が優れ、硬化物が透明、高硬度、高強度でありながら、高温での硬度低下が小さい付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物を提供すること、および、オルガノポリシロキサン樹脂の付加反応硬化物であり、透明、高硬度、高強度でありながら、高温での硬度低下が小さい光学部材を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、[1] (A) 平均組成式： $R^1_a R^2_b SiO_{(4-a-b)/2}$  (1)

(式中、 $R^1$ は炭素原子数2～10のアルケニル基、 $R^2$ は非置換もしくは置換一価炭化水素基（ただしアルケニル基を除く）であり、 $R^2$ の少なくとも50モル%はフェニル基であり、 $a$ は0.09～0.16であり、 $b$ は1.00～1.20である。）で示され、ゲル透過クロマトグラフィーでのポリスチレン換算重量平均分子量が3,000以上であり、少なくともアルケニル基とフェニル基を含有するオルガノポリシロキサン樹脂100重量部、

(B) 平均組成式： $R^3_c R^4_d SiO_{(4-c-d)/2}$  (2)

(式中、 $R^3$ は炭素原子数2～10のアルケニル基、 $R^4$ は非置換もしくは置換一価炭化水素基（ただしアルケニル基を除く）であり、 $R^4$ の少なくとも10モル%はフェニル基であり、 $c$ は0.60～0.80、 $d$ は1.50～2.10である。）で示され、少なくともアルケニル基とフェニル基を含有するオルガノオリゴシロキサン10～50重量部、

(C) 平均組成式： $H_e R^5_f SiO_{(4-e-f)/2}$  (3)

(式中、 $R^5$ は非置換もしくは置換一価炭化水素基（ただしアルケニル基を除く）であり、 $R^5$ の少なくとも20モル%はフェニル基であり、 $e$ は0.35～0.65、 $f$ は0.90～1.70である。）で示されるオルガノハイドロジェンオリゴシロキサンもしくはオルガノハイドロジェンポリシロキサン20～100重量部、および

(D) 触媒量の付加反応硬化触媒からなり、硬化物のASTM D2240-86に規定されるタイプDデュロメータによる硬さが25℃で60～100であり、150℃で40～100である付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物。

[2] 平均組成式(1)中の $a$ が0.10～0.15であり、 $b$ が1.00～1.15であり、平均組成式(2)中の $c$ が0.60～0.80であり、 $d$ が1.50～2.00であり、平均組成式(3)中の $e$ が0.35～0.65であり、 $f$ が1.30～1.70である [1]記載の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物。

[3] (B)成分が式： $(R^7 R^8_2 SiO)_g SiR^8_{(4-g)}$  (4)

(式中、 $R^7$ は炭素原子数2～10のアルケニル基であり、 $R^8$ はそれぞれ独立に非置換もしくは置換一価炭化水素基（ただしアルケニル基を除く）であり、 $R^8$ の少なくとも10%はフェニル基であり、 $g$ は2または3である。）で示される、少なくともアルケニルとフェ



ニル基を含有するオルガノオリゴシロキサンである[1]または[2]記載の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物。

[4] (A) 平均組成式:  $R^1_a R^2_b SiO_{(4-a-b)/2}$  (1)

(式中、 $R^1$ は炭素原子数2～10のアルケニル基、 $R^2$ は非置換もしくは置換一価炭化水素基(ただしアルケニル基を除く)であり、 $R^2$ の少なくとも50モル%はフェニル基であり、 $a$ は0.09～0.16であり、 $b$ は1.00～1.20である。)で示され、ゲル透過クロマトグラフィーでのポリスチレン換算重量平均分子量が3,000以上であり、少なくともアルケニル基とフェニル基を含有するオルガノポリシロキサン樹脂100重量部、

(B) 平均組成式:  $R^3_c R^4_d SiO_{(4-c-d)/2}$  (2)

(式中、 $R^3$ は炭素原子数2～10のアルケニル基、 $R^4$ は非置換もしくは置換一価炭化水素基(ただしアルケニル基を除く)であり、 $R^4$ の少なくとも10モル%はフェニル基であり、 $c$ は0.60～0.80、 $d$ は1.50～2.10である。)で示され、少なくともアルケニル基とフェニル基を含有するオルガノオリゴシロキサン10～50重量部、

(C) 平均組成式:  $H_e R^5_f SiO_{(4-e-f)/2}$  (3)

(式中、 $R^5$ は非置換もしくは置換一価炭化水素基(ただしアルケニル基を除く)であり、 $R^5$ の少なくとも20モル%はフェニル基であり、 $e$ は0.35～0.65、 $f$ は0.90～1.70である。)で示されるオルガノハイドロジェンオリゴシロキサンもしくはオルガノハイドロジェンポリシロキサン20～100重量部の付加反応硬化物であり、硬化物のASTM D2240-86に規定されるタイプDデュロメータによる硬さが25℃で60～100であり、150℃で40～100である光学部材。

[5] 平均組成式(1)中の $a$ が0.10～0.15であり、 $b$ が1.00～1.15であり、平均組成式(2)中の $c$ が0.60～0.80であり、 $d$ が1.50～2.00であり、平均組成式(3)中の $e$ が0.35～0.65であり、 $f$ が1.30～1.70である[4]記載の光学部材、

[6] (B) 成分が式:  $(R^7 R^8_2 SiO)_g SiR^8_{(4-g)}$  (4)

(式中、 $R^7$ は炭素原子数2～10のアルケニル基であり、 $R^8$ はそれぞれ独立に非置換もしくは置換一価炭化水素基(ただしアルケニル基を除く)であり、 $R^8$ の少なくとも10%はフェニル基であり、 $g$ は2または3である。)で示される、少なくともアルケニルとフェニル基を含有するオルガノオリゴシロキサンである[4]または[5]記載の光学部材に関する。

#### 【発明の効果】

##### 【0008】

本発明の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物は、流動性、成形性が優れ、その硬化物が透明、高硬度、高強度でありながら、高温での硬度低下が小さい。すなわち、常温での硬度に比べて高温での硬度がさほど小さくない。本発明のオルガノポリシロキサン樹脂の付加反応硬化物からなる光学部材は、透明、高硬度、高強度でありながら、高温での硬度低下が小さい。すなわち、常温での硬度に比べて高温での硬度がさほど小さくない。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0009】

(A) 成分である平均組成式(1)で示される少なくともアルケニル基とフェニル基を含有するオルガノポリシロキサン樹脂は、本発明の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物の主成分であり、そのアルケニル基は(D)成分の触媒作用により(C)成分中のケイ素原子結合水素原子と付加反応して架橋し、硬化する。硬化物が高硬度となるために、ゲル透過クロマトグラフィーでのポリスチレン換算重量平均分子量が3,000以上である必要がある。平均組成式(1):  $R^1_a R^2_b SiO_{(4-a-b)/2}$  中、 $R^1$ は炭素原子数2～10のアルケニル基であり、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキセニル基、デセニル基が例示されるが、付加反応性と、該オルガノポリシロキサン樹脂の作りやすさの点で、ビニル基が好ましい。 $R^2$ はアルケニル基以外の一価の非置換もしくは置換炭化水素基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、シクロヘキシル基などのアルキル基；フェニル基、トリル基、ナフチル基などのアリール基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、2-

(ノナフルオロブチル)エチル基などのハロアルキル基;エチルベンジル基、1-フェネチル基などのアラルキル基が例示されるが、フェニル基のみ、メチル基とフェニル基が好ましい。硬化物が透明、高強度、高硬度となるため分子中の全 $R^2$ の少なくとも50モル%はフェニル基である必要があり、残余はアルキル基が好ましい。

#### 【0010】

aは(A)成分中のケイ素1原子あたりのアルケニル基の平均数を示し、0.09~0.16、好ましくは0.10~0.15の範囲内である。bは(A)成分中のケイ素1原子あたりのアルケニル基以外の一価の非置換もしくは置換炭化水素基の平均数を示し、1.00~1.20、好ましくは1.50~2.00の範囲内である。これらの範囲を外れると、硬化物は目的とする特性が発現しにくくなる。本成分は、ゲル透過クロマトグラフィーでのポリスチレン換算重量平均分子量が3,000以上である。本成分は、25℃において通常固形状または粘ちょうな液状であり、液状である場合は、その粘度は25℃において通常10Pa・s以上である。本成分の分子構造は通常分枝した鎖状、網状または三次元状である。

#### 【0011】

このような(A)成分を構成するシロキサン単位として、 $\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位、 $\text{ViMePhSiO}_{1/2}$ 単位、 $\text{Me}_3\text{SiO}$ 単位、 $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位、 $\text{ViMeSiO}_{2/2}$ 単位、 $\text{PhSiO}_{3/2}$ 単位、 $\text{MeSiO}_{3/2}$ 単位、 $\text{ViSiO}_{3/2}$ 単位が例示される。なお、式中、Meはメチル基を、Viはビニル基を、Phはフェニル基を意味し、以下同様である。

(A)成分の具体例として、以下のシロキサン単位式および平均組成式で示され、少なくともアルケニル基とフェニル基を含有するオルガノポリシロキサン樹脂がある。シロキサン単位式は、分子を構成する全シロキサン単位を1モルとした場合の各シロキサン単位のモル数を表示したものである。

$(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.10}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.90}$ ,  $\text{Vi}_{0.10}\text{Me}_{0.20}\text{Ph}_{0.90}\text{SiO}_{1.4}$

$a=0.10$ 、 $b=1.10$ 、 $\text{Ph}/R^2$ (モル%)=74、 $M_w=4300$ ;

$(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.14}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.86}$ ,  $\text{Vi}_{0.14}\text{Me}_{0.28}\text{Ph}_{0.86}\text{SiO}_{1.34}$

$a=0.14$ 、 $b=1.14$ 、 $\text{Ph}/R^2$ (モル%)=67、 $M_w=3200$ ;

$(\text{ViMeSiO}_{2/2})_{0.10}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.90}$ ,  $\text{Vi}_{0.10}\text{Me}_{0.10}\text{Ph}_{0.90}\text{SiO}_{1.45}$

$a=0.10$ 、 $b=1.00$ 、 $\text{Ph}/R^2$ (モル%)=82、 $M_w=8700$ ;

$(\text{ViMeSiO}_{2/2})_{0.10}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.15}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$ ,  $\text{Vi}_{0.10}\text{Me}_{0.40}\text{Ph}_{0.75}\text{SiO}_{1.375}$

$a=0.10$ 、 $b=1.15$ 、 $\text{Ph}/R^2$ (モル%)=60、 $M_w=7200$

なお、 $R^2$ はMeとPhの合計モル量であり、 $M_w$ はゲル透過クロマトグラフィーでのポリスチレン換算重量平均分子量である。

#### 【0012】

(B)成分である少なくともアルケニル基とフェニル基を含有するオルガノオリゴシロキサンは、本発明の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物の粘度を低減し、注型作業性、流動性を向上させるとともに、目的の硬化物物性を得るために必須の成分である。平均組成式(1)中、 $R^3$ は炭素原子数2~10のアルケニル基であり、前記 $R^1$ と同じ基が例示される。 $R^4$ はアルケニル基以外の一価の非置換もしくは置換炭化水素基であり、前記 $R^2$ と同じ基が例示される。分子中の全 $R^4$ の少なくとも10モル%はフェニル基である必要があり、残余はアルキル基が好ましい。 $R^4$ は好ましくはフェニル基のみ、あるいはメチル基とフェニル基である。(A)成分および(C)成分との相溶性ならびに硬化物の耐熱性と透明性を良好にするためである。

cは(B)成分中のケイ素1原子あたりのアルケニル基の平均数を示し、0.60~0.80の範囲内であり、dは(B)成分中のケイ素一原子あたりのアルケニル基以外の一価の非置換もしくは置換炭化水素基の平均数を示し、1.50~2.10、好ましくは1.50~2.00の範囲内である必要がある。

#### 【0013】

本成分は、式 $(R^7R^8_2\text{SiO})_g\text{SiR}^8_{(4-g)}$ で示されるアルケニル官能性オルガノオリゴシロキサンであることが好ましい。式中、 $R^7$ は炭素原子数2~10のアルケニル基であり、 $R^3$ と同じ基が例示されるが、好ましくはビニル基である。 $R^8$ はそれぞれ独立にアルケニル基以外の

一価の非置換もしくは置換炭化水素基であり、 $R^4$ と同じ基が例示されるが、好ましくはフェニル基のみ、あるいはメチル基とフェニル基である。 $R^8$ の少なくとも10モル%はフェニル基である必要がある。 $g$ は2または3である。常温で固形状の(A)成分を溶解して液状とし、あるいは粘ちような液状である(A)成分を低粘度化するために、(B)成分は常温で液状であり、その25℃における粘度は10Pa・s以下であることが好ましく、1mPa・s～100mPa・sであることがより好ましい。

このような(B)成分としては、具体的には、以下のシロキサン単位式および平均組成式で示されるメチルフェニルビニルオリゴシロキサンが例示される。

(ViMe<sub>2</sub>SiO)<sub>3</sub>SiPh、Vi<sub>0.75</sub>Me<sub>1.50</sub>Ph<sub>0.25</sub>SiO<sub>0.75</sub>、 $c=0.75$ 、 $d=1.75$ 、Ph/ $R^4$ (モル%)=14；  
 (ViMe<sub>2</sub>SiO)<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>、Vi<sub>0.67</sub>Me<sub>1.33</sub>Ph<sub>0.67</sub>SiO<sub>0.67</sub>、 $c=0.67$ 、 $d=2.00$ 、Ph/ $R^4$ (モル%)=33；  
 (ViMePhSiO)<sub>3</sub>SiPh、Vi<sub>0.75</sub>Me<sub>0.75</sub>Ph<sub>1.00</sub>SiO<sub>0.75</sub>、 $c=0.75$ 、 $d=1.75$ 、Ph/ $R^4$ (モル%)=57；  
 (ViMePhSiO)<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>、Vi<sub>0.67</sub>Me<sub>0.67</sub>Ph<sub>1.33</sub>SiO<sub>0.67</sub>、 $c=0.67$ 、 $d=2.00$ 、Ph/ $R^4$ (モル%)=67；  
 (ViMe<sub>2</sub>SiO)<sub>2</sub>SiMePh、Vi<sub>0.67</sub>Me<sub>1.67</sub>Ph<sub>0.33</sub>SiO<sub>0.67</sub>、 $c=0.67$ 、 $d=2.00$ 、Ph/ $R^4$ (モル%)=17  
 なお、 $R^4$ はMeとPhの合計モル量である。(B)成分は、2種以上を併用しても良い。

#### 【0014】

(C)成分であるオルガノハイドロジェンオリゴシロキサンもしくはオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、そのケイ素原子結合水素原子が(A)成分中のケイ素原子結合アルケニル基と付加反応、すなわち、ヒドロシリル化反応して(A)成分を架橋させる。また、そのケイ素原子結合水素原子が(B)成分中のケイ素原子結合アルケニル基と付加反応する。平均組成式(3)中、Hは水素原子であり、 $R^5$ はアルケニル基以外の一価の非置換もしくは置換炭化水素基であり、その少なくとも20モル%はフェニル基である。 $R^5$ として、前記 $R^2$ と同じ基が例示されるが、好ましくはフェニル基のみ、あるいはメチル基とフェニル基である。 $e$ は(C)成分中のケイ素一原子あたりのケイ素原子結合水素原子数を示し、0.35～0.65の範囲内である。 $f$ は(C)成分中のケイ素一原子あたりのアルケニル基以外の一価の非置換もしくは置換炭化水素基の平均数を示し、0.90～1.70、好ましくは1.30～1.70の範囲内である。本成分は、25℃において固体状、液状のいずれでもよいが、本発明組成物の調製を容易にするためには液状であることが好ましく、25℃における粘度が100Pa・s以下であることが好ましく、1～1,000mPa・sであることがより好ましい。

#### 【0015】

このような(C)成分としては、具体的には、以下のシロキサン単位式と平均組成式で示されるメチルフェニルハイドロジェンオリゴシロキサンもしくはメチルフェニルハイドロジェンポリシロキサンが例示される。

(HMe<sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>)<sub>0.65</sub>(PhSiO<sub>3/2</sub>)<sub>0.35</sub>、Ho<sub>0.65</sub>Me<sub>1.30</sub>Ph<sub>0.35</sub>SiO<sub>0.85</sub>  
 $e=0.65$ 、 $f=1.65$ 、Ph/ $R^5$ (モル%)=21；  
 (HMe<sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>)<sub>0.60</sub>(PhSiO<sub>3/2</sub>)<sub>0.40</sub>、Ho<sub>0.60</sub>Me<sub>1.2</sub>Ph<sub>0.40</sub>SiO<sub>0.90</sub>  
 $e=0.60$ 、 $f=1.60$ 、Ph/ $R^5$ (モル%)=25；  
 (HMe<sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>)<sub>0.40</sub>(PhSiO<sub>3/2</sub>)<sub>0.60</sub>、Ho<sub>0.40</sub>Me<sub>0.80</sub>Ph<sub>0.60</sub>SiO<sub>1.10</sub>  
 $e=0.40$ 、 $f=1.40$ 、Ph/ $R^5$ (モル%)=43；  
 (HMe<sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>)<sub>0.35</sub>(PhSiO<sub>3/2</sub>)<sub>0.65</sub>、Ho<sub>0.35</sub>Me<sub>0.70</sub>Ph<sub>0.65</sub>SiO<sub>1.15</sub>  
 $e=0.35$ 、 $f=1.05$ 、Ph/ $R^5$ (モル%)=48；  
 (HMeSiO<sub>2/2</sub>)<sub>0.65</sub>(PhSiO<sub>3/2</sub>)<sub>0.35</sub>、Ho<sub>0.65</sub>Me<sub>0.65</sub>Ph<sub>0.35</sub>SiO<sub>1.175</sub>  
 $e=0.65$ 、 $f=1.00$ 、Ph/ $R^5$ (モル%)=35；  
 (HMeSiO<sub>2/2</sub>)<sub>0.50</sub>(PhSiO<sub>3/2</sub>)<sub>0.50</sub>、Ho<sub>0.5</sub>Me<sub>0.50</sub>Ph<sub>0.50</sub>SiO<sub>1.25</sub>  
 $e=0.50$ 、 $f=1.00$ 、Ph/ $R^5$ (モル%)=50；  
 (HMeSiO<sub>2/2</sub>)<sub>0.35</sub>(PhSiO<sub>3/2</sub>)<sub>0.65</sub>、Ho<sub>0.35</sub>Me<sub>0.35</sub>Ph<sub>0.65</sub>SiO<sub>1.325</sub>  
 $e=0.35$ 、 $f=1.00$ 、Ph/ $R^5$ (モル%)=65；  
 (HMePhSiO<sub>1/2</sub>)<sub>0.60</sub>(PhSiO<sub>3/2</sub>)<sub>0.40</sub>、Ho<sub>0.60</sub>Me<sub>0.60</sub>Ph<sub>1.00</sub>SiO<sub>0.90</sub>  
 $e=0.60$ 、 $f=1.60$ 、Ph/ $R^5$ (モル%)=63；  
 (HMePhSiO<sub>1/2</sub>)<sub>0.40</sub>(PhSiO<sub>3/2</sub>)<sub>0.60</sub>、Ho<sub>0.4</sub>Me<sub>0.40</sub>Ph<sub>1.00</sub>SiO<sub>1.10</sub>  
 $e=0.40$ 、 $f=1.40$ 、Ph/ $R^5$ (モル%)=71

なお、 $R^5$ は MeとPhの合計モル量である。(C)成分は、2種以上を併用しても良い。

【0016】

(B)成分および(C)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して、それぞれ10~50重量部および20~100重量部である。なお、(A)成分および(B)成分中のアルケニル基1モルに対する(C)成分中のケイ素原子結合水素原子は、硬化性と硬化物の物性の点で0.5~3モルであることが好ましく、0.7~2.0モルとなる量であることがより好ましい。

【0017】

(D)成分である付加反応触媒は、(A)成分と(B)成分中のアルケニル基と(C)成分中のケイ素原子結合水素原子との付加反応、すなわち、ヒドロシリル化反応の触媒であって、白金黒、塩化第2白金、塩化白金酸、塩化白金酸と一価アルコールとの反応物、塩化白金酸とジオレフィン類との錯体、白金ビス(エチルアセトアセテート)、白金ビス(アセチルアセトネート)、塩化白金酸と1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体等の白金系触媒;パラジウム系触媒;ロジウム系触媒等の白金族金属系触媒が例示される。これらのうちでは、白金系触媒が好ましい。この付加反応触媒はいわゆる触媒量で用いられ、金属換算で(A)成分~(C)成分の合計重量に対し通常1~500ppm、好ましくは2~100ppmである。

【0018】

本発明の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物には上記(A)成分~(D)成分に加え、常温での硬化を抑制してポットライフを長くするためにヒドロシリル化反応遅延剤を配合することが好ましい。また、本発明の効果が損なわれない範囲で、必要に応じてフュームドシリカ、石英粉末等の微粒子状シリカ、酸化チタン、酸化亜鉛等の無機充填剤や顔料、難燃剤、耐熱剤、酸化防止剤等を配合してもよい。本発明の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物は上記(A)成分~(D)成分および必要に応じて上記任意成分を混合することにより容易に製造することができる。(A)成分~(D)成分を混合すると常温でも硬化反応が始まるので、さらにヒドロシリル化反応遅延剤を配合してポットライフを延長することが好ましい。あるいは、(A)成分と(B)成分と(D)成分の混合物、および、(A)成分と(B)成分と(C)成分の混合物の形で保存しておき、使用前に均一に混合することが好ましい。

【0019】

このような成分からなる本発明の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物は、容易に硬化し、硬化物のASTM D2240-86に規定されるタイプDデュロメータによる硬さが25℃で60~100、150℃で40~100である。従来提案されている付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物では、25℃でのASTM D2240-86に規定されるタイプDデュロメータによる硬さを60以上にするには容易にもかかわらず、高温での硬度が著しく低下し、150℃でのASTM D2240-86に規定されるタイプDデュロメータによる硬さは40未満と非常に低くなるか、あるいは、硬度測定中に硬化物の破壊が起こり、事実上測定が不能となるなどの問題がある。ところが、本発明の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物の硬化物は150℃でASTM D2240-86に規定されるタイプDデュロメータによる硬さ40~100、より一般的には40~60を示し、特徴的である。なお、ASTM D2240-86にJIS K 7215-1986プラスチックのデュロメータ硬さ試験方法が対応している。

本発明の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物の粘度は常温で液状であれば特に限定されないが、硬化方法に応じた適切な注型作業性、流動性を得るためには、25℃で5,000Pa・s以下であることが好ましく、10~1,000Pa・sであることがより好ましい。本発明の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物は、常温で放置すると徐々に硬化し、加熱すると迅速に硬化させることができ、射出成形、圧縮成形、注型成形、コーティングなどにより所望の形状の硬化物を得ることができる。上記付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物のみを硬化させてもよく、他の部材と接触させつつ硬化させてもよく、他の部材と一体化成形してもよい。

硬化温度、硬化時間は、通常100℃~200℃で30分間から1秒間である。硬化終了

後、少量ないし微量の揮発性成分を除去するために、150℃～250℃で10分間～2時間程度の2次硬化（ポストキュア）を行うことが好ましい。

#### 【0020】

本発明における光学部材は、可視光、赤外線、紫外線、遠紫外線、X線、レーザーなどの光がその中を通過する部材をいう。光学部材は、光学レンズ、プリズム、導光板、偏向板、導光路、シート、フィルムのような定形物；モールディング剤、封止剤、注型剤、被覆剤、接着剤のような不定形物のいずれでもよい。とりわけ、室温よりも高温、例えば50℃～200℃に曝される光学部材や、高輝度の光を発する光源に直接接して、あるいは、その近傍に配置される光学部材が好適である。

#### 【実施例】

##### 【0021】

以下、合成例、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。粘度は25℃でE型回転粘度計により測定した。硬化物試験体は、調製した組成物を長さ100mm×幅10mm×厚さ4mmの金型に流しこみ、170℃で15分間加熱して硬化させ、これを金型から取り出した後、200℃で30分間2次硬化を行ない作製した。硬化物の25℃でのASTM D2240-86に規定されるタイプDデュロメータによる硬さは、ASTM D2240-86に規定されるタイプDデュロメータを用いて25℃の空气中で測定し、硬化物の150℃でのASTM D2240-86に規定されるタイプDデュロメータによる硬さは、ASTM D2240-86に規定されるタイプDデュロメータを用いて150℃のホットプレート上で測定した。実施例と比較例では単に「デュロメータ硬さ」と表現した。400nmおよび600nmでの光透過率は、前記硬化物試験体を石英セルに入れ、間隙をトルエンで満たして、自動分光光度計で透過スペクトルを測定することにより求めた。白金含有量の％は重量％を意味する。

##### 【0022】

##### [合成例1]

攪拌機、還流冷却管、投入口、温度計付き四口フラスコに1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン42.8 g、水150g、トリフルオロメタンスルホン酸0.41gおよびトルエン500gを投入して混合し、攪拌しつつ、フェニルトリメトキシシラン560gを1時間かけて滴下した。滴下終了後、攪拌しつつ75℃に昇温して1時間還流した。冷却後、下層を分離し、上層のトルエン溶液層を3回水洗した。水洗したトルエン溶液層に水酸化カリウム0.40gを加え、水分離管から水を除去しながら還流した。水の除去完了後、固形分濃度が75重量％となるまで濃縮し、さらに5時間還流した。冷却後、酢酸0.47gを投入して中和した後、ろ過して得られたトルエン溶液を減圧濃縮して、下記シロキサン単位式と平均組成式で示され、固体状のメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂395gを得た。ゲル透過クロマトグラフィーでポリスチレン換算重量平均分子量を測定したところ3030であった。

$(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.14}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.86}$ ,  $\text{Vi}_{0.14}\text{Me}_{0.28}\text{Ph}_{0.86}\text{SiO}_{1.36}$

##### 【0023】

##### [合成例2]

攪拌機、還流冷却管、投入口、温度計付き四口フラスコにトルエン100g、水50gおよびイソプロピルアルコール50gを投入して混合し、攪拌しつつ、メチルビニルジクロロシラン14.11gとジメチルジクロロシラン19.37gとフェニルトリクロロシラン158.7gの混合液を1時間かけて滴下し、滴下終了後、1時間常温で攪拌した。下層を分離し、トルエン溶液層を3回水洗した。水洗したトルエン溶液層に水酸化カリウム0.12gを加え、水分離管から水を除去しながら還流した。水の除去完了後、固形分濃度が70％となるまで濃縮し、さらに5時間還流した。冷却後、ジメチルジクロロシラン0.33gを投入して中和した後、ろ過して得られたトルエン溶液を減圧濃縮して、下記シロキサン単位式と平均組成式で示される固体状のメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂115gを得た。ゲル透過クロマトグラフィーでポリスチレン換算重量平均分子量を測定したところ7200であった。

$(\text{ViMeSiO}_{2/2})_{0.10}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.15}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$ ,  $\text{Vi}_{0.10}\text{Me}_{0.40}\text{Ph}_{0.75}\text{SiO}_{1.375}$

##### 【0024】

## [合成例3]

攪拌機、還流冷却管、投入口、温度計付き四口フラスコに1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン82.2 g、水143g、トリフルオロメタンスルホン酸0.38gおよびトルエン500gを投入して混合し、攪拌しつつフェニルトリメトキシシラン524.7gを1時間かけて滴下し、滴下終了後、1時間加熱還流した。冷却後、下層を分離し、トルエン溶液層を3回水洗した。水洗したトルエン溶液層に水酸化カリウム0.40gを加え、水分離管から水を除去しながら還流した。水の除去完了後、固形分濃度が75重量%となるまで濃縮し、さらに5時間還流した。冷却後、酢酸0.47gを投入して中和した後、ろ過して得られたトルエン溶液を減圧濃縮して、下記平均単位式と平均組成式で示される固体状のメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂420gを得た。ゲル透過クロマトグラフィーでポリスチレン換算重量平均分子量を測定したところ、2300であった。

$(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$ ,  $\text{Vi}_{0.25}\text{Me}_{0.50}\text{Ph}_{0.75}\text{SiO}_{1.25}$

## 【0025】

## [合成例4]

攪拌機、還流冷却管、投入口、温度計付き四口フラスコに水500gとトルエン200gを投入して混合し、攪拌しつつ、フェニルトリクロロシラン54.0g、ジメチルジクロロシラン24.7gおよびメチルビニルジクロロシラン148.4gの混合物を1時間かけて滴下し、滴下終了後2時間還流した。室温まで冷却した後、分離した水層を除去し、トルエン溶液層を4回水洗した。水洗したトルエン溶液層をろ過し、ろ液を減圧蒸留してトルエンを除去して、下記平均単位式と平均組成式で表される半固体状のメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂125gを得た。ゲル透過クロマトグラフィーでポリスチレン換算重量平均分子量を測定したところ、2700であった。

$(\text{ViMeSiO}_{2/2})_{0.30}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.15}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.55}$ ,  $\text{Vi}_{0.30}\text{Me}_{0.60}\text{Ph}_{0.55}\text{SiO}_{1.275}$

## 【0026】

## [合成例5]

攪拌機、還流冷却管、投入口、温度計付き四口フラスコにトルエン100g、水50gおよびイソプロピルアルコール50gを投入して混合し、攪拌しつつ、メチルビニルジクロロシラン7.06g、ジメチルジクロロシラン25.8gおよびフェニルトリクロロシラン158.7gの混合液を1時間かけて滴下し、滴下終了後、1時間常温で攪拌した。下層を分離し、トルエン溶液層を3回水洗した。水洗したトルエン溶液層に水酸化カリウム0.12gを加え、水分離管から水を除去しながら還流した。水の除去完了後、固形分濃度が70%となるまで濃縮し、さらに5時間還流した。冷却後、ジメチルジクロロシラン0.33gを投入して中和した後、ろ過して得られたトルエン溶液を減圧濃縮して、下記シロキサン単位式と平均組成式で示される固体状のメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂109gを得た。ゲル透過クロマトグラフィーでポリスチレン換算重量平均分子量を測定したところ7100であった。

$(\text{ViMeSiO}_{2/2})_{0.05}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.20}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$ ,  $\text{Vi}_{0.05}\text{Me}_{0.45}\text{Ph}_{0.75}\text{SiO}_{1.375}$

## 【0027】

## [合成例6]

攪拌機、還流冷却管、投入口、温度計付き四口フラスコに1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン18.8 g、ヘキサメチルジシロキサン14.6g、水81.9g、トリフルオロメタンスルホン酸0.19gおよびトルエン200gを投入して混合し、攪拌しつつフェニルトリメトキシシラン100.1gとメチルトリメトキシシラン138.6gの混合液を1時間かけて滴下し、滴下終了後、1時間加熱還流した。冷却後、下層を分離し、トルエン溶液層を3回水洗した。水洗したトルエン溶液層に水酸化カリウム0.2gを加え、水分離管から水を除去しながら還流した。水の除去完了後、固形分濃度が50%となるまで濃縮し、さらに5時間還流した。冷却後、酢酸0.47gを投入して中和した後、ろ過して得られたトルエン溶液を減圧濃縮して、下記シロキサン単位式と平均組成式で示される固体状のメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂187gを得た。ゲル透過クロマトグラフィーでポリスチレン換算重量平均分子量を測定したところ4200であった。

$(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.10}(\text{Me}_3\text{SiO}_{2/2})_{0.15}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.25}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.50}$ ,  $\text{Vi}_{0.10}\text{Me}_{1.15}\text{Ph}_{0.25}$

SiO<sub>0.75</sub>

## 【0028】

## [合成例 7]

攪拌機、還流冷却管、投入口、温度計付き四口フラスコにフェニルトリメトキシシラン19.4.6gとトリフルオロメタンスルホン酸0.22gを投入して混合し、攪拌しつつ水13.3gを15分間で滴下し、滴下終了後、1時間加熱還流した。室温まで冷却した後、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン118.6gを加え、攪拌しつつ、酢酸88.4gを30分間かけて滴下した。滴下終了後、混合液を攪拌しつつ50℃に昇温し、3時間反応させた。室温まで冷却した後、トルエンと水を加え、良く混合して静置し、水層を分離した。トルエン溶液層を3回水洗した後、減圧濃縮して、下記シロキサン単位式と平均組成式で示されるメチルフェニルハイドロジェンオリゴシロキサン220gを得た。その粘度は0.25 Pa・sであった。

$$(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.60} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.40}, \quad \text{H}_{0.60}\text{Me}_{1.20}\text{Ph}_{0.40}\text{SiO}_{0.90}$$

## 【0029】

## [合成例 8]

攪拌機、還流冷却管、投入口、温度計付き四口フラスコにフェニルトリメトキシシラン302.8gとトリフルオロメタンスルホン酸0.27gを投入して混合し、攪拌しつつ、水32.1gを15分間かけて滴下し、滴下終了後、1時間加熱還流した。室温まで冷却した後、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン82.0gを加え、攪拌しつつ酢酸61.1gを30分間かけて滴下した。滴下終了後、混合液を攪拌しつつ50℃に昇温して3時間反応させた。室温まで冷却した後、トルエンと水を加え、良く混合して静置し、水層を分離した。トルエン溶液層を3回水洗した後、減圧濃縮して、下記シロキサン単位式と平均組成式で示されるメチルフェニルハイドロジェンポリシロキサン260gを得た。その粘度は9.8 Pa・sであった。

$$(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.40} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.60}, \quad \text{H}_{0.40}\text{Me}_{0.80}\text{Ph}_{0.60}\text{SiO}_{1.10}$$

## 【0030】

## [合成例 9]

攪拌機、還流冷却管、投入口、温度計付き四口フラスコに1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン144g、水130gおよびトリフルオロメタンスルホン酸0.38gを投入して混合し、攪拌しつつフェニルトリメトキシシラン476gを15分間かけて滴下し、滴下終了後、3時間室温で攪拌した。トルエン750gと水100gを加え、良く攪拌して静置し、水層を分離した。トルエン溶液層を3回水洗した後、減圧濃縮して、下記シロキサン単位式と平均組成式で示されるメチルフェニルハイドロジェンポリシロキサン465gを得た。その粘度は2.2Pa・sであった。

$$(\text{HMeSiO}_{2/2})_{0.50} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.50}, \quad \text{H}_{0.50}\text{Me}_{0.50}\text{Ph}_{0.50}\text{SiO}_{1.25}$$

## 【0031】

## [実施例 1]

合成例1で得たメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂100重量部、ジフェニルビス（ジメチルビニルシロキシ）シラン17.8重量部、合成例7で得たメチルフェニルハイドロジェンオリゴシロキサン30重量部、白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液（白金含有量5%）0.015重量部、1-エチニルシクロヘキサノール0.30重量部を均一になるまで混合して、粘度1,040 Pa・sの付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物を調製した。硬化物の25℃でのデュロメータ硬さは70で、150℃でのデュロメータ硬さは43であった。硬化物の400 nmでの透過率は99.1%、600 nmでの透過率は97.9%であった。

## 【0032】

## [実施例 2]

合成例2で得たメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂100重量部、ジフェニルビス（ジメチルビニルシロキシ）シラン19.7重量部、合成例7で得たメチルフェニルハイドロジェンオリゴシロキサン31.6重量部、白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液（白金含有量5%）0.015重量部、1-エチニルシクロヘキサノール0.30重量部を均一になるまで混合して、粘度1,10

0 Pa・sの付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物を調製した。硬化物の25℃でのデュロメータ硬さは72で、150℃でのデュロメータ硬さは56であった。硬化物の400 nmでの透過率は99.3%、600 nmでの透過率は98.2%であった。

#### 【0033】

##### [実施例3]

合成例2で得たメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂100重量部、ジフェニルビス（ジメチルビニルシロキシ）シラン11.1重量部、フェニルトリス（ジメチルビニルシロキシ）シラン重量部22.2、合成例8で得たメチルフェニルヒドロジェンポリシロキサン88.0重量部、白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液（白金含有量5%）0.022重量部、1-エチニルシクロヘキサノール0.33重量部を均一になるまで混合して、粘度12 Pa・sの付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物を調製した。硬化物の25℃でのデュロメータ硬さは68で、150℃でのデュロメータ硬さは48であった。硬化物の400 nmでの透過率は98.8%、600 nmでの透過率は97.5%であった。

#### 【0034】

##### [実施例4]

合成例2で得たメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂100重量部、ジフェニルビス（ジメチルビニルシロキシ）シラン11.1重量部、フェニルトリス（ジメチルビニルシロキシ）シラン重量部22.2、合成例9で得たメチルフェニルヒドロジェンポリシロキサン85.0重量部、白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液（白金含有量5%）0.022重量部、1-エチニルシクロヘキサノール0.11重量部を均一になるまで混合して、粘度15Pa・sの付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物を調製した。硬化物の25℃でのデュロメータ硬さは72で、150℃でのデュロメータ硬さは53であった。硬化物の400 nmでの透過率は99.2%、600 nmでの透過率は97.8%であった。

#### 【0035】

##### [比較例1]

合成例3で得たメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂100重量部、ジフェニルビス（ジメチルビニルシロキシ）シラン22.5重量部、合成例8で得たメチルフェニルヒドロジェンポリシロキサン90.1重量部、白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液（白金含有量5%）0.022重量部、1-エチニルシクロヘキサノール0.22重量部を均一になるまで混合して、粘度4.8Pa・sの付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物を調製した。硬化物の25℃でのデュロメータ硬さは68で、150℃でのデュロメータ硬さは32であった。硬化物の400 nmでの透過率は99.0%、600 nmでの透過率は97.5%であった。

#### 【0036】

##### [比較例2]

合成例4で得たメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂100重量部、合成例7で得たケイ素原子結合水素原子含有メチルフェニルオリゴシロキサン51.1重量部、白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液（白金含有量5%）0.015重量部、1-エチニルシクロヘキサノール0.30重量部を均一になるまで混合し、粘度32Pa・sの付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物を調製した。硬化物の25℃でのデュロメータ硬さは72で、150℃でのデュロメータ硬さは30であった。硬化物の400 nmでの透過率は99.3%、600 nmでの透過率は96.3%であった。

#### 【0037】

##### [比較例3]

合成例2で得たメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂100重量部、フェニルトリス（ジメチルビニルシロキシ）シラン16.5重量部、フェニルトリス（ヒドロジェンジメチルシロキシ）シラン29.5重量部、白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン



錯体の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液（白金含有量5%）0.018重量部、1-エチニルシクロヘキサノール0.29重量部を均一になるまで混合して、粘度16 Pa・sの付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物を調製した。硬化物の25℃でのデュロメータ硬さは70で、150℃でのデュロメータ硬さは35であった。硬化物の400 nmでの透過率は98.5%、600 nmでの透過率は97.0%であった。

**【0038】**

## [比較例4]

合成例5で得たメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂100重量部、ジフェニルビス（ジメチルビニルシロキシ）シラン40重量部、合成例8で得たケイ素原子結合水素原子含有メチルフェニルオリゴシロキサン69.5重量部、白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液（白金含有量5%）0.021重量部、1-エチニルシクロヘキサノール0.21重量部を均一になるまで混合して、粘度24Pa・sの付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物を調製した。硬化物の25℃でのデュロメータ硬さは52で、150℃でのデュロメータ硬さは20以下であった。硬化物の400 nmでの透過率は99.0%、600 nmでの透過率は98.2%であった。

**【0039】**

## [比較例5]

合成例6で得たメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂100重量部、フェニルトリス（ジメチルビニルシロキシ）シラン12.3重量部、シロキサン単位式 $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.40}(\text{SiO}_{4/2})_{0.40}$ で示される粘度25Pa・sのメチルオリゴシロキサン 23.6重量部、白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液（白金含有量5%）0.014重量部、1-エチニルシクロヘキサノール0.14重量部を均一になるまで混合して、粘度2.7Pa・sの付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物を調製した。硬化物の25℃でのデュロメータ硬さは66で、150℃でのデュロメータ硬さは20以下であった。硬化物の400 nmでの透過率は98.5%、600 nmでの透過率は97.2%であった。

**【0040】**

上記の実施例および比較例に使用した成分（A）を示す平均組成式(1)中のaとbと $\text{R}^2$ 中のフェニル基のモル%（Ph%と略す）、成分（B）を示す平均組成式(2)中のcとdと $\text{R}^2$ 中のフェニル基のモル%（Ph%と略す）、成分（C）を示す平均組成式(3)中のeとfと $\text{R}^2$ 中のフェニル基のモル%（Ph%と略す）、および成分（A）のゲル透過クロマトグラフによるポリスチレン換算重量平均分子量( $\text{M}_w$ と略す)を表1に示した。なお、比較例における括弧内の値は、本発明の特許請求範囲に含まれない特性値を示している。

**【0041】**

【表 1】

	成分(A)				成分(B)			成分(C)		
	a	b	Ph%	Mw	c	d	Ph%	e	f	Ph%
実施例 1	0.15	1.15	74	3030	0.67	2.00	33	0.60	1.60	25
実施例 2	0.10	1.15	65	7200	0.67	2.00	33	0.60	1.60	25
実施例 3	0.10	1.15	65	7200	0.50	1.83	20	0.40	1.40	43
実施例 4	0.10	1.15	65	7200	0.50	1.83	20	0.50	1.00	50
比較例 1	(0.25)	1.25	60	(2300)	0.67	2.00	33	0.40	1.40	43
比較例 2	(0.30)	1.15	48	(2700)	—	—	—	0.60	1.60	25
比較例 3	0.10	1.15	65	7200	0.75	1.75	14	(0.75)	(1.75)	(14)
比較例 4	(0.05)	1.15	65	7100	0.67	2.00	33	0.40	1.40	43
比較例 5	0.10	(1.40)	(18)	4200	0.75	1.75	14	0.50	(1.00)	(0)

## 【0042】

上記の実施例および比較例における成分 (A)、成分 (B)、成分 (C) の配合比ならびに硬化物のデュロメータ硬さを表 2 に示した。なお、比較例における括弧内の値は本発明の特許請求範囲に含まれない特性値を示している。

## 【0043】

【表 2】

	配合比			粘度 Pa・s	ショア D 硬度	
	(A)	(B)	(C)		25℃	150℃
実施例 1	100	17.8	30.0	1040	70	43
実施例 2	100	19.7	31.6	1100	72	56
実施例 3	100	33.3	88.0	12	68	48
実施例 4	100	33.3	85.0	15	72	53
比較例 1	100	22.5	90.1	4.8	68	(32)
比較例 2	100	(0)	51.1	32	72	(30)
比較例 3	100	16.5	29.5	16	70	(35)
比較例 4	100	40	69.5	24	(52)	(<20)
比較例 5	100	12.3	23.6	2.7	66	(<20)

## 【産業上の利用可能性】

## 【0044】

本発明の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物は、流動性、成形性が優れ、その硬化物が透明、高硬度、高強度でありながら、高温での硬度低下が小さいので、光学部材、すなわち、可視光、赤外線、紫外線、遠紫外線、X線、レーザーなどの光がその中を通過する部材の調製用に有用である。とりわけ、室温よりも高温、例えば50℃～200℃に曝される光学部材や、高輝度の光を発する光源に直接接して、あるいは、その近傍に配置される光学部材の調製用に有用である。

本発明の光学部材は、透明、高硬度、高強度でありながら、高温での硬度低下が小さいので、発光表示装置、ランプ光照射装置、高温で使用する光学機器、光通信システム用部品や機器等に有用である。

## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】流動性、成形性が優れ、硬化物が透明、高硬度、高強度でありながら高温での硬度低下が小さい付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物、および、前記特性を有する光学部材を提供する。

## 【解決手段】

(A)重量平均分子量が3 0 0 0 以上であり、少なくともアルケニル基とフェニル基を含有するオルガノポリシロキサン樹脂1 0 0 重量部、(B)アルケニル基とフェニル基を含有するオルガノオリゴシロキサン1 0 ～5 0 重量部、(C)オルガノハイドロジェンオリゴもしくはポリシロキサン2 0 ～1 0 0 重量部、および(D)触媒量の付加反応硬化触媒からなり、硬化物のASTM D2240-86規定のタイプDデュロメータによる硬さが2 5℃で6 0 ～1 0 0 であり、1 5 0℃で4 0 ～1 0 0 である付加反応硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物。上記(A)、(B)、(C)の付加反応硬化物であり、前記特性を有する光学部材。

## 【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 4 0 2 8 1 0

ページ : 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 1 0 0 7 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 1 0 月 1 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 3 号

氏 名

東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

特願 2 0 0 3 - 4 0 2 8 1 0

ページ : 2/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 1 0 9 1 8 5 ]

1. 変更年月日 1 9 9 6 年 1 1 月 6 日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区丸の内 1 丁目 1 番 3 号

氏 名 ダウ コーニング アジア株式会社